

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—108059

⑤ Int. Cl.³
C 08 L 67/04
C 08 F 283/02
C 08 G 63/76
C 08 J 3/28
C 08 K 5/15
// C 08 G 63/08

識別記号

CFD
CAF

庁内整理番号

6911—4 J
7167—4 J
6537—4 J
7180—4 F
6681—4 J
6537—4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)6月22日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 網状構造物

⑯ 特 願 昭57—216202

⑰ 出 願 昭57(1982)12月9日

⑱ 発 明 者 渡辺正治
大竹市玖波6丁目8—2—105

⑲ 発 明 者 中嶋直樹
大竹市玖波4丁目4—3—104

⑳ 発 明 者 中西道夫
新座市大和田5—12—19

㉑ 出 願 人 ダイセル化学工業株式会社
堺市鉄砲町1番地

明 細 書

1. 発明の名称

網状構造物

2. 特許請求の範囲

ポリ-ε-カプロラク톤を主体とする重合物からなる網状物であつて、かつ該重合物が架橋結合したことを特徴とする網状構造物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ポリカプロラク톤の融点付近でも網形状が変形しないポリカプロラク톤を主体とした重合物からなる網状構造物に関する。

ポリカプロラク톤は、60℃付近で軟化する重合物であり、それから成形した網状構造物は50℃以上に加熱すると変形するという欠点があった。

本発明者らは、かかる問題点を解決すべく鋭意検討した結果、本発明を完成した。

すなわち、本発明はポリ-ε-カプロラク톤を主体とする重合物からなる網状物であつて、かつ該重合物が架橋結合したことを特徴とする

網状構造物に関する。

本発明の重合体であるポリカプロラク톤は、例えば次のようにして得ることかできる。すなわち、ε-カプロラク톤を重合してポリカプロラク톤とする際に、その重合開始剤として両末端が水酸基の化合物を使用する。この重合開始剤としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコールなどのアルキレングリコール、イソフタルアルコール、テレフタルアルコール、 β,β' -ビストロキシエチルテレフタレート、 β,β' -ビスヒドロキシエチルイソフタレートなどの芳香族核を含んだジオール、シクロヘキサン1,4-ジオール、シクロヘキサン1,4-ジメタノールなどの脂環式化合物、さらにはポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリアセタールジオール、ポリエステルアミドジオール、ポリエステルエーテルジオール、ポリ炭化水素ジオールなどの重合体、具体的には分子重約300

以上のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレンアジペートジオール、ポリプロピレンアジペートジオール、ポリブチレンアジペートジオール、ポリエチレンセバケートジオール、ポリエチレンプロピレンジオール、ポリエチレンブチレンアジペートジオール、ポリエチレンジオール、ポリプロピレンジオールなどがある。

ポリカプロラク톤の製造は、 ϵ -カプロラク톤モノマーに前記重合開始剤を加え、好ましくは触媒を使用して攪拌下に通常120~220℃、好ましくは150~200℃で長時間反応させることによって得られる。

ラク톤モノマーの開環重合の触媒としては種々の有機又は無機の金属化合物等が知られている。

具体的には次のようなものがある。テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラエチルチタネート等のような化合物やジブチルスズオキシド、ジブチルスズラウレート、オクチル酸スズ、塩化鉛スズ等がある。

用いる。

上記の方法によって網状物を、好ましくは円筒形の網状物を得る。このような方法によって製造すると生産速度が速く生産工程も簡便で、生産効率が大きい。

得られた円筒形網状物はそのまま使用できるのは勿論、切開いて使うこともできる。

又、ポリ- ϵ -カプロラク톤を主体とする重合体を押出法又はプレス法によりフィルム又はシートをつくり、又はつくりながら穴開けして網状構造物をつくることもできる。

このようにして得られた網状構造物の重合体を架橋結合せしめる方法としては、パーオキサイドによる架橋方法、紫外線照射によるUV架橋方法及び電離性放射線照射によるEB架橋方法がある。

パーオキサイドによる架橋方法としては、半減期10時間の温度が60~160℃のパーオキサイドをポリカプロラク톤を主体とした重合体100重量部に0.1~10重量部添加して140~220℃で加熱架橋させる方法である。かかる

又、これらの触媒の使用量は0.1~1000ppm、好ましくは0.5~50ppmである。

得られたポリカプロラク톤の数平均分子量は5,000~200,000、好ましくは10,000~100,000である。

本発明でいう網状構造物は、ポリ- ϵ -カプロラク톤を主体として重合体自身で実質的に網目状を形成しているものであれば良く、その製造法はいかなる方法でも良い。

具体的には押出成形法がある。すなわち、特公昭34-4185号公報に開示された方法によって得る。すなわち、網構造は相互交叉を一体の塊として押出すことによって一体のものとして押出されてダイスオリフィスから出て来、この塊を剪断作用を以て繰返し分割し、一方押出しを継続して前記塊より横断面積の小さい且交叉している網目股を作ることとを特徴としたプラスチックを押出し方向に横方向に相互に移動可能なダイスの組を通して押出すことを含む網目交叉並びに網目股を持っている連続したプラスチック網を製造する方法を

パーオキサイドとしては、オクタノイルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、 α -ブチルパーオキシマレイン酸、 α -ブチルパーオキシイソブチレート、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(α -ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジ- α -ブチルハイドロパーオキサイド、ジ- α -ブチルパーオキサイド、P-メンタンハイドロパーオキサイド、ビナンハイドロパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(α -ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイドなどである。

UV照射方法又はEB照射方法は、ポリカプロラク톤にビニル基、例えば多官能アクリレートモノマーなどを導入した重合体に紫外線又は電離性放射線を照射して架橋結合させる方法である。

ここで、多官能アクリレートとしては、例えば

ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどがある。

もし、重合体に架外線の如き非電離性放射線を照射して架橋する場合は、光開始剤を重合体にブレンドさせることが好ましい。

又、電離性放射線で照射架橋する場合は特にビニル基を導入する必要もない。この場合は重合体に電離性放射線を10 Mrad.以上にいたるよう照射すると重合体の電離性放射線による架橋反応が進行し、所望の架橋割合が導入できる。

ここで電離性放射線とは、例えば高エネルギー電子線、中性子線、 α 線、 γ 線、X線、陽子線の如き放射線をさすものである。

本発明においては、UV又はEB照射方法は、重合体を加熱する必要がないため、成形した網状物を直接そのままで架橋させることができる利点がある。特に押出法により円筒形状の網構造を成形する方法と、UV又はEB照射架橋方法とを組

合せると生産性も向上し、かつポリカプロラクトンの網形状を整形させることなく目的の網状構造物を得ることができる。

本発明においてポリカプロラクトンを主体とした重合体を架橋させる時期は網状物を成形後架橋させるか、又は網状物を成形すると同時に架橋させるの2通りがある。

本発明の網状構造物は四塩化炭素溶液(CCB)に浸漬してもポリカプロラクトンが架橋結合しているため、溶解することがなく、単に膨潤するのみである。

したがって、50℃以上に加熱しても溶解することなく、単に軟化するのみで、網状の形状にも変化がない。すなわち、形状がくずれるということがない。

本発明の重合体は、主成分はポリカプロラクトンであるが、その他ポリカプロラクトンと相溶性のある合成樹脂、可塑剤を添加することも可能であり、又一般に使用される安定剤、充填剤などの添加剤を配合することもできる。

特に、本発明の網状構造物をギプス、コルセット等の固定材料として用いるときは、硬化サタン、タルクなどの充填剤を20重量%をこえない範囲で添加することが好ましい。

本発明の網状構造物は、低温度で軟化するという特徴を生かした用途に用いられる。具体的には人間や動物などのギプスやコルセットなどの固定材料として有用である。又、ホットメルト接着剤や包装材料としても有用である。

次に、本発明を実施例で説明する。

実施例 1.

数平均分子量70,000のポリ-ε-カプロラクトン(ダイセル化学工業株式会社製)60gに対し、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド1.8gを加え、ブラベンダー社製ローラーミキサーW50H型にて100℃でローター回転数を50rpmに調整し、5分間混練したものをプレス成型機を用いて150℃で予熱5分、加圧時間5分のち冷却し、100×100×2mmのプレスシートを得た。

実施例 2.

ポリ-ε-カプロラクトン(ダイセル化学工業株式会社製)60gに対し、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド0.6gを加え、ブラベンダー社製ローラーミキサーW50H型にて80℃でローター回転数を50rpmに調整し、5分間混練したものをプレス成型機を用いて実施例1と同様の条件で100×100×2mmのプレスシートを得た。

比較例 1.

ポリ-ε-カプロラクトン(ダイセル化学工業株式会社製)60gのペレットを実施例1と同様のプレス条件で100×100×2mmのプレスシートを得た。

実施例3～7、比較例2.

実施例1と同様の操作により図1に示した各組成のシートを得た。

かくして得た各々のシートを100℃のシクロヘキサノン中で24時間抽出し、架橋により生じた不溶分(ゲル分)量を測定した。得られ

た結果を第1表に示した。

又、実施例1～7のシートにパンチングにより2mm間隔で3mmφの穴をあけ、網状構造としたものは、60℃に加熱しても流動変形することなく、ポリ-ε-カプロラクトンの60℃での加熱変形の問題点を解決していることが確認された。

実施例8.

ポリ-ε-カプロラクトン(ダイセル化学工業株式会社製ブラクセルH7)を特公昭34-4185号の方法に従い、押出機で網状物を成形した。これには安定剤や分解防止剤が含まれている。

上記網状成形物をENERGY SCIENCES INC.のELECTRO-CURTAIN CB-150を用いて10Mradの電子線を照射した。

このものを100℃のシクロヘキサノン中で24時間抽出し、架橋により生じた不溶分(ゲル分)量を測定した結果、79%の不溶分が存在し、架橋反応が充分進行していることが認められた。

第 1 表

	実施例-1	実施例-2	実施例-3	実施例-4	実施例-5	実施例-6	実施例-7	比較例-1	比較例-2
ポリ-ε-カプロラクトン [※]	100部	100部	100部	100部	100部	100部	100部	100部	100部
ジ-tert-ブチルパーオキサイド	3 [※]	—	2 [※]	1 [※]	0.5 [※]	0.25 [※]	0.1 [※]	—	0.05 [※]
ジクミルパーオキサイド	—	1部	—	—	—	—	—	—	—
不 溶 分 量 (%)	98	98	99	99	98	70	55	0	3

※ダイセル化学工業株式会社 商品名 ブラクセルH7